

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 122/00

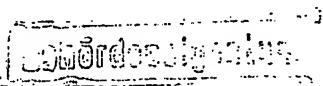
①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 56 446 A1



①

Offenlegungsschrift 24 56 446

②

Aktenzeichen: P 24 56 446.3

③

Anmeldetag: 29. 11. 74

④

Offenlegungstag: 12. 8. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von aromatischen Cyansäureestern

⑦1

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦2

Erfinder: Rottloff, Günther, 5000 Köln; Grigat, Ernst, Dr., 5074 Odenthal;
Sundermann, Rudolf, Dr., 5090 Leverkusen

ORIGINAL INSPECTED

Zg/Hg

509 Leverkusen, Bayerwerk

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Cyansäureestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Cyansäureester.

Aus der DT-A 1 248 667 ist bereits ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Cyansäureestern bekannt, bei dem man Phenole (d. h. aromatische oder aromatisch-heterocyclische Verbindungen mit einer oder mehreren phenolischen Hydroxygruppen) mit Halogencyaniden und einer unter den Reaktionsbedingungen zur Phenolatbildung befähigten Base (Molverhältnis phenolische Hydroxygruppe zu Halogencyanid zu Base wie 1 : 1 : 1) in Gegenwart von Wasser und/oder einem Alkohol bzw. Alkoholgemisch als Lösungsmittel unterhalb 65°C umsetzt, wobei die verwendete Base während der Umsetzung im Unterschuß gegenüber den verwendeten Halogencyaniden eingesetzt wird. Es war vorher bereits bekannt geworden, aromatische Cyansäureester dadurch herzustellen, daß man gegebenenfalls mit einem heterocyclischen Rest verbundene Mono- oder Polyphenole, deren umzusetzenden Hydroxygruppen in ihren ortho-Stellungen jeweils höchstens einen sterisch hindernden Substituenten aufweisen, mit Halogencyaniden und einem tertiären Amin (Molverhältnis phenolische Hydroxygruppe zu Halogencyanid zu tertiärem Amin wie 1 : 1 : 1) in einem inerten organischen Medium bei Temperaturen unterhalb

Le A 16 083

- 1 -

BAD ORIGINAL

609823/0982

65°C umgesetzt, wobei das verwendete tertiäre Amin während der Umsetzung durch langsame Zugabe in molarem Unterschluß gegenüber dem verwendeten Halogencyanid eingesetzt wird (DT-AS 1 195 764). Beiden Verfahren ist gemeinsam, daß die Base jeweils so zugegeben wird, daß das gebildete Phenolat gegenüber dem Halogencyanid im Unterschluß vorliegt, da anderenfalls während der Reaktion überschüssiges Phenolat mit bereits gebildetem Cyansäureester über den auch als Reaktionsprodukt faßbaren Iminokohlensäurephenylester zu trimeren Produkten, vorwiegend Triazinderivaten, reagiert, die man vorher stets beim Umsatz von Phenolaten mit Halogencyan erhalten hatte (vgl. Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 287, Seite 319 und Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 28, Seite 2467).

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man aromatische Cyansäureester in guten Ausbeuten erhält, wenn man Alkali- oder Erdalkaliphenolate in einem aprotischen Lösungsmittel löst und/oder suspendiert und mit Halogencyan umsetzt.

Als Phenole kommen alle aromatischen, auch aromatisch-heterocyclischen Verbindungen mit einer oder mehreren phenolischen Hydroxygruppen infrage, beispielsweise Phenol, Kresole, Athylphenole, Polyalkylphenole, Nitrophenole, Alkoxyphenole, Phenolcarbonsäuren, -ester, -amide, Phenolsulfonsäuren, -ester, -amide, Acylaminophenole, Dialkylaminophenole, Halogenphenole, Naphthole, Hydroxychinoline, Di- und Polyhydroxybenzole, wie Hydrochinon, Resorcin, Hydroxyanthrachinone, Hydroxy-diphenyläther, wie 4,4'-Dihydroxydiphenyläther, Mono- und Polyhydroxydiphenyle, wie 4,4'-Dihydroxy-diphenyl, Mono- und Polyhydroxydiphenylsulfone, wie 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon, Dihydroxydiphenyl-dialkyl-methane, -äthane, wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan.

Als Alkali oder Erdalkali der Phenolate seien Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Calcium, Barium, Strontium genannt, bevorzugt werden Natrium-, Kalium-, Calcium- und Bariumphenolate verwendet.
Le A 15 083

Als Halogencyanide kommen vor allem das technisch leicht zugängliche Chlor- und Bromcyan infrage, insbesondere Chlorcyan.

Als aprotische Lösungsmittel seien bevorzugt genannt:

Aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Gemische, z. B. Erdölfraktionen, wie Petroläther, Benzin; Hexan; Cyclohexan; Benzol, Toluol, Xylol;

aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Chlorkohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Dichloräthan; Chlorbenzol, Dichlorbenzol; aliphatische und aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, wie Nitromethan, Nitrobenzol; Äther, z. B. Diäthyläther, Diisopropyläther, Diisobutyläther; Ketone, wie Aceton, Diäthylketon, Dimethyläthylketon.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen im Temperaturbereich zwischen -40°C und $+65^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C durchgeführt. Bei Verwendung von Chlorcyan wird die Umsetzung vorzugsweise unterhalb des Siedepunkts (13°C) durchgeführt, bei der Verwendung von Bromcyan können jedoch auch Temperaturen von über 50°C Anwendung finden.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß das Alkali- oder Erdalkaliphenolat im aprotischen Lösungsmittel gelöst und/oder suspendiert vorgelegt wird und das verwendete Halogencyan unter Rühren und gegebenenfalls unter Kühlung so zugegeben wird, daß die gewählte Reaktions-temperatur nicht überschritten wird.

Wie vorstehend ausgeführt, findet die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem aprotischen Lösungsmittel statt. Dies beinhaltet auch, daß das verwendete Alkali- oder Erdalkaliphenolat frei von Protonen liefernden Lösungsmitteln, vornehmlich Wasser, sein muß.

Le A 16 083

- 3 -

BAD ORIGINAL

609823/0982

So kann es vorteilhaft sein, das Verwendung findende Alkali- oder Erdalkaliphenolat in den gleichen aprotischen Lösungsmitteln herzustellen, in dem anschließend die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stattfindet. Dies kann beispielsweise so geschehen, daß man das Phenol in der stöchiometrisch notwendigen Menge wässriger Alkali- oder Erdalkalihydroxid-Lösung löst, aprotisches Lösungsmittel zugibt und Wasser mit dem aprotischen Lösungsmittel azeotrop abdestilliert. Wenn das Verwendung findende Phenol ausreichend sauer ist, kann man anstelle der Alkali- oder Erdalkalihydroxide auch Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate oder Dialkali- oder Dierdalkalicarbonate zur Herstellung der entsprechenden Alkali- oder Erdalkaliphenolate einsetzen, z.B. im Falle von Nitro- und Chlorphenolen.

Im Fall der Verwendung solcher aprotischer Lösungsmittel, die niedriger als Wasser sieden und/oder mit Wasser ein Azeotrop bilden, dessen Siedepunkt über dem des Lösungsmittels liegt oder **das nur einen sehr geringen Wasser-Anteil hat**, wird es im allgemeinen zweckmäßig sein, das Phenolat vor der erfindungsgemäßen Umsetzung getrennt herzustellen.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, das Phenolat in feinverteilter Form zu verwenden; es kann daher vorteilhaft sein, es vor der Verwendung gegebenenfalls zu zerkleinern, z. B. durch Mahlen.

Das Verwendung findende Halogencyan kann fest, flüssig oder gasförmig eingesetzt werden.

Im allgemeinen werden Phenolat und Halogencyan in stöchiometrischem Verhältnis, d. h. 1 Mol Halogencyan je Mol phenolische Hydroxygruppe verwendet; jedoch kann ein geringer Überschuß Halogencyan bis etwa 20 Mol-%, vorzugsweise bis 10, insbesondere bis 5 Mol-% vorteilhaft sein. Ein Unterschuß

Halogencyan braucht nicht vermieden zu werden; jedoch hat er im allgemeinen den Nachteil, daß als Reaktionsprodukt ein Gemisch des erwünschten aromatischen Cyansäureesters mit dem verwendeten Phenolat anfällt, das aufgetrennt werden muß.

Im allgemeinen fällt nämlich als Reaktionsprodukt eine Lösung des aromatischen Cyansäureesters und gegebenenfalls überschüssigen Halogencyans in dem verwendeten aprotischen Lösungsmittel an, während das bei der Umsetzung gebildete Alkali- oder Erdalkalihalogenuid als unlöslicher Niederschlag ausfällt. Im allgemeinen ist daher die Aufarbeitung der Reaktionsmischung einfach; das entstandene Alkali- oder Erdalkalihalogenuid wird z.B. durch Abfiltrieren, Abschleudern, Auswaschen abgetrennt, die verbleibende Lösung in üblicher Weise, z.B. Durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, vom Lösungsmittel befreit und der aromatische Cyansäureester so als Rückstand in guter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten.

Selbstverständlich ist es möglich, den erhaltenen aromatischen Cyansäureester nach üblichen Methoden, z. B. durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck (z.B. Dünnschichtverdampfer) oder Kristallisation weiter zu reinigen.

Aromatische Cyansäureester sind wertvolle Zwischenprodukte; z. B. lassen sie sich nach bekannten Methoden zu entsprechend substituierten s-Triazinen polymerisieren. Insbesondere aromatische Di- und Polycyansäureester ergeben technisch wertvolle vernetzte s-Triazin-polymerisate.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt vor allem darin begründet, daß als Ausgangsmaterial nicht das Phenol, sondern das Phenolat verwendet wird; daß dies möglich

ist, war überraschend, da nach den bekannten Verfahren gerade die Anwesenheit von überschüssigem Phenolat im Reaktionsgemisch vermieden werden mußte. Weiterhin wurde nach den bekannten Verfahren zur Phenolatbildung hauptsächlich ein tertiäres Amin verwendet; demgegenüber wird im erfindungsgemäßen Verfahren Alkali- oder Erdalkaliphenolat eingesetzt, zu dessen Herstellung leichter zugängliche, häufig **sonst** nicht verwertbare Alkali- oder Erdalkalihydroxide, -hydrocarbonate und Alkali- oder Erdalkalicarbonate Verwendung finden können, wobei es im allgemeinen auf deren Reinheit nicht so sehr ankommt. Außerdem bedeuten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Nebenprodukt anfallenden Alkali- oder Erdalkalihalogenuide ein geringeres oder mit geringerem Aufwand zu lösendes Entsorgungsproblem als die sonst anfallenden tertiären Ammoniumhalogenide. Ihre im allgemeinen leichtere Abtrennbarkeit aus dem Reaktionsgemisch, die einen weiteren Vorteil bedeutet, wurde bereits erwähnt.

Beispiel 1

116 g (1,0 Mol) wasserfreies Natriumphenolat werden in 1 Liter Toluol bei 0°C suspendiert. unter gutem Rühren und äußerer Eiskühlung werden innerhalb von 10 Minuten 55 ml (1,1 Mol) Chlorcyan so zugetropft, daß die Innentemperatur bei etwa 0°C gehalten wird. Nach beendeter Reaktion wird das Natriumchlorid mit Wasser gelöst und die organische Phase mit Wasser extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch Destillation im Siedebereich 62,5 - 63,5°C/5 Torr 114 g Phenylcyanat (96 % der Theorie) vom Brechungsindex $n_D^{20} = 1,508$.

Beispiel 2

94 g (1,0 Mol) Phenol werden in 1 Liter Toluol mit 40 g (1,0 Mol) Natriumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser, versetzt und anschließend das Wasser azeotrop über einen Wasserabscheider abdestilliert. Die erhaltene Natriumphenolat-Suspension

wird auf 0°C abgekühlt und unter gutem Rühren und äußerer Eiskühlung werden 55 ml (1,1 Mol) Chlorcyan so zugetropft, daß die Temperatur bei 0°C gehalten wird. Nach beendeter Reaktion wird das Natriumchlorid abgesaugt und das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend erhält man durch Destillation 114 g Phenylcyanat (96 % der Theorie).

Beispiel 3

108 g (1,0 Mol) m-Kresol werden in 1 Liter Toluol mit 40 g (1,0 Mol) Natriumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser, versetzt und anschließend wird das Wasser azeotrop über einen Wasserabscheider abdestilliert. Die erhaltene Natrium-m-kresolat-Suspension wird auf 0°C abgekühlt und unter gutem Rühren und äußerer Eiskühlung werden innerhalb von 10 Minuten 55 ml (1,1 Mol) Chlorcyan so zugetropft, daß die Temperatur bei etwa 0°C gehalten wird. Nach beendeter Reaktion wird das Natriumchlorid abgesaugt und die organische Phase zweimal mit 100 ml Wasser extrahiert, das verworfen wird.

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch Destillation bei 60°C/2 Torr 152 g 3-Methylphenylcyanat (95,5 % der Theorie); $n_D^{20} = 1,5082$.

Beispiel 4

108 (1,0 Mol) p-Kresol werden in 1 Liter Ligroin mit 40 g (1,0 Mol) Natriumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser, versetzt. Anschließend wird das Wasser azeotrop über einen Wasserabscheider abdestilliert. Die erhaltene Natriumkresolat-Suspension wird auf 0°C abgekühlt und unter gutem Rühren und äußerer Kühlung werden 55 ml (1,1 Mol) Chlorcyan innerhalb von 12 Minuten zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt und die organische Phase eingengt. Durch Destillation des Rückstandes erhält man bei 61°C/2 Torr 150 g 4-Methylphenylcyanat (95,0 % der Theorie); $n_D^{20} = 1,5073$.

Le A 16 083

Beispiel 5

122 g (1,0 Mol) 2,4-Dimethylphenol werden in 800 ml Cyclohexan mit 56 g (1,0 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser versetzt und anschließend wird das Wasser azeotrop mit dem Lösungsmittel destilliert. Das nach vollständigem Abdestillieren des Lösungsmittels trockene Natrium-2,4-dimethylphenolat wird in 800 ml Diisobutyläther suspendiert und auf 10°C abgekühlt. Unter gutem Rühren und äußerer Kühlung werden bei dieser Temperatur innerhalb von 10 Minuten 55 ml (1,1 Mol) Chlorcyan zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Kaliumchlorid abgesaugt und mit Diisobutyläther gewaschen, der mit dem Filtrat vereinigt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch weitere Vakuumdestillation 152 g 2,4-Dimethylphenylcyanat (88,5 % der Theorie) vom Siedepunkt 77°C/2 Torr.

Beispiel 6

128,5 g (1,0 Mol) p-Chlorphenol werden mit 40,0 g (1,0 Mol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser und 800 ml Benzol gelöst. Anschließend wird das Wasser mit Hilfe eines Wasserabscheiders durch azeotrope Destillation entfernt. In die erhaltene Natrium-p-chlorphenolat-Suspension werden unter gutem Rühren und Eiskühlung bei 0°C 52,5 ml (1,05 Mol) Chlorcyan innerhalb von 10 Minuten eingetropft. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Natriumchlorid durch Zugabe von 500 ml Wasser gelöst, die wäßrige Phase abgetrennt und zweimal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol anschließend abdestilliert. Durch Destillation des Rückstandes erhält man 150 g p-Chlorphenylcyanat (84 % der Theorie); Siedepunkt: 56°C/2 Torr; Schmelzpunkt: 42°C.

Beispiel 7

150 g (1,0 Mol) p-tert.-Butylphenol werden in 700 ml Chlorbenzol mit 40,0 g Natriumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser, versetzt und das Wasser über einen Wasserabscheider azeotrop abdestilliert. Die erhaltene Natrium-p-tert.-butylphenolat-Suspension wird auf 0°C abgekühlt und unter gutem Rühren und äußerer Eiskühlung werden innerhalb von 14 Minuten 55 ml Chlorcyan zugetropft. Anschließend wird das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt und die organische Phase eingeeengt. Nach Destillation erhält man 194 g p-tert.-Butylphenylcyanat (97 % der Theorie) vom Siedepunkt 89°C/2 Torr; $n_D^{20} = 1,4997$.

Beispiel 8

152 (1,0 Mol) o-Isopropoxyphenol werden in 1 Liter Toluol mit 40 g Natriumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser, versetzt und anschließend das Wasser über einen Wasserabscheider azeotrop abdestilliert. Die erhaltene Natrium-o-isopropoxyphenolat-Suspension wird auf 0°C abgekühlt und unter gutem Rühren mit 55 ml Chlorcyan versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch anschließende Destillation erhält man 182 g o-Isopropoxyphenylcyanat vom Siedepunkt 60°C/0,6 Torr.

Beispiel 9

144,0 g (1,0 Mol) α -Naphthol werden in 1 Liter Toluol mit 40,0 g Natriumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser, versetzt und anschließend wird das Wasser azeotrop über einen Wasserabscheider abdestilliert. Die erhaltene Natrium- α -naphtholat-Suspension wird auf 0°C abgekühlt und unter gutem Rühren mit 55 ml Chlorcyan versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt, die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und eingeeengt. Man erhält als Rückstand 165 g α -Naphthylcyanat (85 % der Theorie) vom Schmelzpunkt 36°C.

Beispiel 10

116 g (1,0 Mol) wasserfreies Natriumphenolat werden in 1 Liter Benzin suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Unter gutem Rühren werden innerhalb von 20 Minuten 116 g (1,1 Mol) Bromcyan, gelöst in 200 ml Benzin, zutropft. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Natriumbromid abgesaugt, die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließende Vakuumdestillation des Rückstandes erhält man 115 g Phenylcyanat (97 % der Theorie).

Beispiel 11

114 g (0,5 Mol) 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan werden in 1 Liter Toluol mit 40 g Natriumhydroxid versetzt. Unter Stickstoff wird das Wasser azeotrop über einen Wasserabscheider abdestilliert. Die erhaltene Dinatriumsalz-Suspension wird dann auf 0°C abgekühlt und unter gutem Rühren werden 55 ml Chlorcyan zutropft. Dabei wird die Temperatur durch Kühlung auf 0°C gehalten. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt und zweimal mit je 100 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man als Rückstand 138 g 2,2-Bis-(4-cyanatophenyl)-propan; Schmelzpunkt: 82°C; $n_D^{90} = 1,5385$.

Anlage zum Schreiben an das Deutsche Patentamt vom 17. Dezember 1974
P 24 56 446.3

Patentansprüche:

NACHGEFÜHRT

1. Verfahren zur Herstellung aromatischer Cyansäureester, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkali- oder Erdalkaliphenolate in einem aprotischen Lösungsmittel löst und/oder suspendiert und mit Halogencyan umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogencyan Chlorcyan oder Bromcyan verwendet.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Temperaturbereich zwischen -40 und $+65^{\circ}\text{C}$ arbeitet.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem gleichen aprotischen Lösungsmittel das Phenolat herstellt und ohne Zwischenisolierung mit Halogencyan umsetzt.